

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6 :

A01N 47/02, 43/56 // (A01N 47/02,  
25:00) (A01N 43/56, 25:00)

A1

(11) Numéro de publication internationale:

WO 97/01278

(43) Date de publication internationale: 16 janvier 1997 (16.01.97)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00993

(22) Date de dépôt international: 26 juin 1996 (26.06.96)

(30) Données relatives à la priorité:  
95/08073 29 juin 1995 (29.06.95) FR(60) Brevet ou demande principal(e)  
(63) Apparenté(e) par continuation  
US 60/007,747 (CIP)  
Déposé(e) le 13 octobre 1995 (13.10.95)(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-  
POULENC AGROCHIMIE [FR/FR]; 14-20, rue Pierre-  
Baizet, F-69009 Lyon (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GAUTIER, Martine  
[FR/FR]; Sentier du Bois des Côtes, F-69760 Limonest (FR).  
DEROIS, Jean [FR/FR]; 3, rue Louisa-Sieffert, F-69450  
Saint-Cyr-au-Mont-d'Or (FR).(74) Mandataire: GRANET, Pierre; Rhône-Poulenc Agrochimie,  
DPI, 14-20, rue Pierre-Baizet, F-69009 Lyon (FR).(81) Etats désignés: AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, GE,  
HU, IL, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN,  
MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ,  
VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,  
IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: INSECT CONTROL METHOD USING 1-PHENYLPYRAZOLES OR 1-HETEROARYLPYRAZOLES

(54) Titre: PROCEDE DE LUTTE CONTRE LES INSECTES AVEC DES 1-PHENYLPYRAZOLES OU DES 1-  
HETEROARYLPYRAZOLES

(57) Abstract

Insecticidal compositions including (a) 0.001-5 %, preferably 0.05-0.5 % of a solid compound such as 1-phenyl pyrazole, and particularly 1-[2,6-Cl<sub>2</sub> 4-CF<sub>3</sub> phenyl]3-CN 4-[SO-CF<sub>3</sub>] 5-NH<sub>2</sub> pyrazole; (b) 0.05-10 %, preferably 0.1-5 % of a thickening agent; and (c) 5-50 %, preferably 10-40 % of propylene glycol, the compound of formula (I) being dissolved in said propylene glycol, are disclosed. An insect control method using said composition, particularly for controlling ants, is also disclosed.

(57) Abrégé

Compositions insecticides comprenant: (a) entre 0,001 et 5 %, de préférence entre 0,05 et 0,5 % d'un composé solide de type 1-phényl pyrazole, notamment le 1-[2,6-Cl<sub>2</sub> 4-CF<sub>3</sub> phényle]3-CN 4-[SO-CF<sub>3</sub>] 5-NH<sub>2</sub> pyrazole; et (b) entre 0,05 et 10 %, de préférence entre 0,1 et 5 % d'un agent épaississant; et (c) entre 5 et 50 %, de préférence entre 10 et 40 % de propylène glycol, le composé de formule (I) étant à l'état dissous dans ledit propylène glycol. Procédé de lutte contre les insectes mettant en œuvre cette composition, notamment contre les fourmis.

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France			UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon				

Procédé de lutte contre les insectes avec des 1-phenylpyrazoles ou des 1-hétéroarylpirazoles.

5

La présente invention a pour objet de nouvelles compositions destinées à la lutte contre les insectes, et un procédé de lutte mettant en oeuvre lesdites compositions.

10

On connaît, notamment par les demandes de brevet EP 295117, WO 87/3781, 93/6089, 94/21606 des composés insecticides de type phényl-pyrazole utilisables dans la lutte contre les insectes. EP 295117 mentionne également des compositions sous forme d'appâts comestibles comprenant de 0,01 % à 5 % de telles matières actives.

15

Il est souvent souhaitable de disposer de tels appâts dans des zones où sont susceptibles de circuler les insectes indésirables, qu'il s'agisse notamment de fourmis, de blattes, de guêpes, de termites, tout particulièrement des insectes qui se déplacent en groupe ou en colonnes comme les fourmis. Les zones concernées peuvent notamment comprendre des locaux d'habitation ou bien des zones extérieures à ces locaux telles que des terrasses ou des jardins d'agrément ou des

20

voies de passage.

Quand on souhaite appliquer les compositions sous forme d'appâts fluides, il est commode de répartir ces appâts sous forme de gouttes, et il est désirable que ces gouttes demeurent présentes.

25

Plus particulièrement, dans le cas où l'on souhaite appliquer ces compositions sous forme de gouttes, il est désirable que lesdites gouttes demeurent présentes durant une période de temps la plus longue possible pour que les insectes puissent être effectivement au contact de ces compositions, et puissent le plus possible les ingérer. On entend par goutte au sens de la présente invention un volume de forme arrondie compris entre 0,01 et 1 ml, de préférence entre 0,01 et 0,1 ml, dont la hauteur pour une goutte isolée sur une surface plane est supérieure à 1 mm, de préférence supérieure à 3 mm.

30

Une telle application pose alors un certain nombre de difficultés.

Il est ainsi nécessaire que ces gouttes disparaissent le plus lentement possible, notamment par étalement ou par évaporation.

En raison de la nature diverse des supports sur lesquels peuvent être déposées ces gouttes, il est également nécessaire que celles-ci ne soient pas trop rapidement absorbées, par exemple dans le cas de supports poreux.

Il est également souhaitable que, dans le cas d'applications multiples à partir d'un récipient unique de stockage, la composition insecticide conserve ses performances malgré les ouvertures et fermetures répétées de l'emballage.

Un but de l'invention est de remédier, en tout ou en partie, à ces difficultés.

Un autre but de l'invention est de proposer des compositions avantageuses pour application par dépôt de gouttes.

Un autre but de l'invention est de fournir des compositions comprenant au moins une matière active insecticide de type phényl-pyrazole et applicable sous forme de gouttes, notamment dans des conditions favorisant l'évaporation ou l'absorption des liquides.

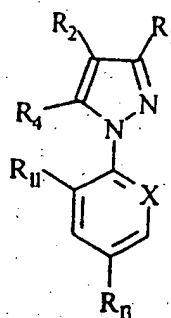
Un autre but de l'invention est de fournir des compositions attractives et nourrissantes pour les insectes, spécialement pour les insectes grégaires et/ou vivant en société tels que les fourmis, et comprenant au moins une matière active insecticide de type phényl-pyrazole.

Un autre but de l'invention est de proposer des compositions insecticides conservant leurs performances lors d'usages répétés, notamment lors d'ouvertures fréquentes des emballages les contenant.

Il a maintenant été trouvé que ces buts pouvaient être atteints, en totalité ou en partie, au moyen des compositions et du procédé de lutte selon l'invention qui sont décrits en détail ci-après. On précise que les pourcentages indiqués dans le présent texte sont des pourcentages poids/poids, sauf indication contraire spécifique.

La présente invention a donc pour objet, en premier lieu, des compositions insecticides comprenant :

- a) entre 0,001 et 5 %, de préférence entre 0,05 et 0,5 % d'un composé de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

$R_1$  est un atome d'halogène ou un groupe CN ou méthyle ;

$R_2$  est  $S(O)_n R_3$ ;

$R_3$  est alkyl ou haloalkyl;

$R_4$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène; ou un radical  $NR_5 R_6$ ,  $S(O)_m R_7$ ,  $C(O)R_7$  or  $C(O)O-R_7$ , alkyl, haloalkyl ou  $OR_8$  ou un radical  $N=C(R_9)(R_{10})$ ;

$R_5$  et  $R_6$  représentent indépendamment l'atome d'hydrogène ou un radical alkyl, haloalkyl,  $C(O)alkyl$ ,  $S(O)_r CF_3$ ; ou  $R_5$  et  $R_6$  peuvent former ensemble un radical alkylene divalent qui peut être interrompu par un ou deux hétéroatomes divalents, tels que l'oxygène ou le soufre;

$R_7$  représente un radical alkyl ou haloalkyl;

$R_8$  représente un radical alkyl, haloalkyl ou un atome d'hydrogène;

$R_9$  représente un radical alkyl ou un atome d'hydrogène;

$R_{10}$  représente un groupe phenyl ou heteroaryl éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène ou groupes tels que OH, -O-alkyl, -S-alkyl, cyano, ou alkyl;

$R_{11}$  et  $R_{12}$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou d'halogène;

$R_{13}$  représente un atome d'halogène ou un groupe haloalkyl, haloalkoxy,  $S(O)_q CF_3$  ou  $SF_5$ ;

$m, n, q, r$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier égal à 0, 1 ou 2;

X représente un atome d'azote trivalent ou un radical  $C-R_{12}$ , les trois autres valences de l'atome de carbone faisant partie du cycle aromatique;

sous réserve que, lorsque  $R_1$  est méthyle, alors  $R_3$  est haloalkyl,  $R_4$  est  $NH_2$ ,  $R_{11}$  est Cl,  $R_{13}$  est  $CF_3$ , et X est N ;

- b) entre 0,05 et 10%, de préférence entre 0,1 et 5 % d'un agent épaississant ; et

5 - c) entre 5 et 50 %, de préférence entre 10 et 40 % de propylène glycol, le composé de formule (I) étant à l'état dissous dans la dite composition.

Les radicaux alkyle de la définition de la formule (I) comprennent généralement de 1 à 6 atomes de carbone. Le cycle formé par le radical alkylène divalent représentant  $R_5$  et  $R_6$  ainsi que par l'atome d'azote auxquels  $R_5$  et  $R_6$  sont  
10 rattachés, est généralement un cycle à 5, 6 ou 7 chaînons.

Dans le cas où les compositions selon l'invention sont appliquées sous forme de gouttes déposées dans un lieu où les insectes, de préférence les fourmis, sont susceptibles de passer, notamment un lieu constitué par un support absorbant, les compositions selon l'invention sont particulièrement avantageuses en raison de  
15 leur étalement ralenti.

Plus précisément, la hauteur d'une goutte desdites compositions au-dessus d'une surface plane sur laquelle elle est déposée reste avantageusement supérieure à 1 mm, de préférence à 3 mm au bout d'une durée supérieure à 1 jour, de préférence supérieure à 2 jours, à température ambiante.

20 De plus, ces compositions présentent une conservation améliorée dans le cas où leur emballage commercial est fréquemment ouvert et refermé par l'utilisateur.

Les compositions selon l'invention sont relativement visqueuses, et malgré cela, la matière active est répartie uniformément dans la composition,  
25 grâce à la nature de celle-ci.

Le composé de formule (I) peut être préparé selon un des procédés décrits dans les demandes de brevet WO 87/3781, 93/6089, 94/21606, EP 295117 ou encore par un autre procédé compris dans les connaissances générales de l'homme du métier compétent en synthèse chimique. Ce composé est également désigné  
30 dans le présent texte par le terme de matière active.

Parmi les agents épaississants, on peut utiliser notamment un hétéropolysaccharide, un sel de polyacrylate, notamment le sel d'ammonium, un copolymère de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle, un polyglycol, tel que le polyéthylène glycol, de l'amidon ou encore de la gomme arabique.

Selon une variante préférée de la composition selon l'invention, la composition comprend également de 30 à 70 %, de préférence de 40 à 60% de sucres. Cette variante de composition possède une appétence pour les fourmis améliorée de façon notable. Les sucres sont choisis notamment parmi les mono, oligo ou polyorganosaccharides, spécialement parmi le saccharosé, le lactose, le fructose, le dextrose, le glucose ou encore la mélasse ou le miel.

Une classe préférée de composés de formule (I) comprend les composés tels que  $R_1$  est CN, et/ou  $R_3$  est haloalkyl, et/ou  $R_4$  est  $NH_2$ , et/ou  $R_{11}$  et  $R_{12}$  sont indépendamment l'un de l'autre un atome d'halogène, et/ou  $R_{13}$  est haloalkyl.

Selon une variante particulièrement avantageuse de l'invention, le composé de formule (I) mis en oeuvre dans l'invention est le 5-amino-3-cyano-1-[2,6-dichloro-4-(trifluorométhyl)phényl]-4-[(trifluorométhyl)sulfinyl]-1H-pyrazole, auquel il est fait référence dans les exemples sous le terme de "fipronil".

Les compositions objet de l'invention peuvent également comprendre un agent conservateur prévenant la dégradation du sucre et/ ou de l'agent épaississant, tel que le benzoate de sodium, la 1,2-benzisothiazoline-3-one, l'acide benzoïque, l'acide para hydroxybenzoïque et ses dérivés esters et sels alcalins ou alcalino-terreux, notamment le sel de sodium, le 2-phénylphénol et ses sels alcalins ou alcalino-terreux, notamment le sel de sodium.

D'autres additifs peuvent également être inclus tels qu'un agent colorant ou un agent attractif choisi notamment parmi un arôme d'origine animale ou végétale ou le glutamate de sodium.

La nature et la dose des ingrédients des compositions selon l'invention sont avantageusement choisis de manière à ce qu'elles présentent une viscosité comprise entre 30 et 10000 cP, de préférence entre 60 et 1000 cP, à température ambiante. On désigne par l'abréviation cP l'unité de viscosité égale à la centipoise, encore égale à un milli.pascal.seconde (m.Pa.s).

Les compositions selon l'invention peuvent être préparées par simple mélange des divers constituants, de préférence sous agitation et à chaud.

Un mélange plus rapide et plus efficace peut être avantageusement obtenu en préparant dans une première étape, un prémélange en solubilisant pour cela la matière active dans le propylène glycol à température ambiante, éventuellement sous agitation, de manière à obtenir une solution de concentration sensiblement égale à 1%. Ensuite, dans une deuxième étape, on met d'abord en



solution dans l'eau éventuellement le sucre avec si nécessaire l'agent conservateur, puis on rajoute l'agent épaississant qui est solubilisé éventuellement sous agitation et en chauffant à une température comprise entre 20 et 70 °C. Dans une troisième étape, on incorpore le prémélange de matière active dans la solution aqueuse préparée précédemment.

L'invention concerne également un procédé de lutte contre les insectes, caractérisé en ce que l'on applique sur une zone où ils sont susceptibles de se trouver une quantité efficace d'une des compositions selon l'invention.

Par quantité efficace, on entend une quantité de composition correspondant à une dose de composé de formule (I) égale à la dose nécessaire à la destruction d'au moins 90 % des insectes considérés à laquelle est appliquée ladite composition, en un temps compris entre 2 et 15 jours, de préférence entre 2 et 4 jours.

On préfère mettre en oeuvre le procédé selon l'invention pour lutter contre les fourmis.

Dans ce cas, la quantité efficace de composition selon l'invention correspond à une dose de composé de formule (I) comprise entre 5 mg et 5 g pour 100 m<sup>2</sup>, de préférence entre 10 mg et 2 g pour 100 m<sup>2</sup>.

La zone peut notamment se trouver dans un local public ou privé, tel qu'un local d'habitation.

Pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, la composition, également selon l'invention, est appliquée sur la zone où sont susceptibles de se trouver les insectes, sous forme de gouttes. Dans ce cas ladite composition est avantageusement conditionnée dans un tube prêt à l'emploi, que l'utilisateur presse pour obtenir les gouttes nécessaires.

Selon une autre variante du procédé selon l'invention, la composition est placée à l'intérieur d'une boîte porte-appât close et comportant des ouvertures, adaptées en raison de leur taille à l'usage exclusif des fourmis ou, éventuellement d'insectes de taille similaire. Cette variante du procédé selon l'invention présente une sécurité améliorée, s'agissant d'une matière active susceptible de présenter un risque en cas de contact ou d'ingestion accidentelle par des animaux domestiques ou des enfants.

Les exemples suivants illustrent l'invention, sans pour autant constituer une limitation de celle-ci. Dans ces exemples, le composé de formule (I) utilisé est le fipronil.

Exemple 1 :

On prépare par simple dissolution à température ambiante 100 g d'une solution à 1% de fipronil dans le propylène glycol, dite "prémélange de fipronil".

On prépare également par simple mélange une dispersion/solution aqueuse d'hétéropolysaccharide à 2% renfermant également 1% de benzoate de sodium que l'on désigne par le terme de "prémélange d'agent épaississant".

On prépare alors 1000 g de composition à 0,05 % de fipronil par simple mélange des ingrédients suivants utilisés dans les proportions indiquées :

prémélange de fipronil :	5 %
prémélange d'agent épaississant :	50 %
propylène glycol :	34,9 %
colorant bleu :	0,1 %
eau :	10 %

Cette composition a une viscosité de 450 cP.

On dépose dans une boîte de Pétri, en pressant un tube contenant la composition préparée ci-dessus, une goutte de cette composition. Cette goutte a sensiblement la forme d'une demi-sphère de diamètre 6 mm et de hauteur 4 mm. Au bout de 2 jours la hauteur de la goutte est de l'ordre de 4 mm.

Un récipient carré de 30 cm de côté est placé dans une pièce à température ambiante. On place au fond de ce récipient une couche de terre de 5 mm d'épaisseur et l'on introduit un tube à essai obscurci sur une partie de sa longueur, destiné à servir de refuge aux fourmis et contenant un coton imbibé d'eau. On dispose également dans ce récipient un abreuvoir contenant de l'eau sucrée comme source de nourriture pour les fourmis.

On introduit dans ce récipient 100 fourmis (*Lasius niger*) et on les laisse s'acclimater 1 semaine.

On introduit ensuite une boîte de Pétri dans laquelle ont été déposées 4 gouttes de la composition préparée ci-dessus et on retire l'abreuvoir. Les gouttes ont été déposées en pressant le tube contenant ladite composition et ont sensiblement la forme d'une demi-sphère de diamètre 6 mm et de hauteur 4 mm.

On procède à l'observation des résultats au bout de 4 jours. On observe un taux de mortalité supérieur à 95 %.

#### Exemple 2 :

On répète l'exemple 1 en utilisant les proportions d'ingrédients suivantes :

prémélange de fipronil :	10 %
prémélange d'agent épaississant :	50 %
propylène glycol :	29,9 %
colorant bleu :	0,1 %
eau :	10 %

Cette composition a une viscosité de 400 cP.

On obtient les mêmes résultats.

#### Exemple 3 :

On répète l'exemple 1 en préparant 1000 g de composition à 0,05 % de fipronil par simple mélange des ingrédients suivants utilisés dans les proportions indiquées :

prémélange de fipronil :	5 %
prémélange d'agent épaississant :	7 %
propylène glycol :	5 %
saccharose :	50 %
colorant bleu :	0,1 %
eau :	32,9 %

Cette composition a une viscosité de 300 cP.

On dépose dans une boîte de Pétri, en pressant un tube contenant la composition préparée ci-dessus, une goutte de cette composition. Cette goutte a sensiblement la forme d'une demi-sphère de diamètre 1 cm et de hauteur 2 mm. Au bout de 2 jours la hauteur de la goutte est de l'ordre de 2 mm.

Quant à l'essai d'application sur fourmis, on répète l'essai de l'exemple 1. On obtient le même résultat.

#### Exemple 4 :

5 On prépare 1000 g de composition à 0,05 % de fipronil en procédant comme à l'exemple 1.

On dépose une goutte de cette composition, ayant sensiblement la forme d'une demi-sphère de diamètre 6 mm et de hauteur 4 mm, sur une dalle horizontale utilisée pour un revêtement de terrasse, d'aspect granuleux et poreux.

10 Au bout de 2 jours, la hauteur de la goutte est de l'ordre de 2 mm.

On dispose au fond du récipient carré de l'exemple 1 à la place de la couche de terre un carreau de même taille que ce récipient, découpé dans le même matériau que la dalle précédente et l'on procède comme à l'exemple 1, en déposant les 4 gouttes de composition directement sur ce carreau.

15 Au bout de 4 jours, on observe un taux de mortalité des fourmis également supérieur à 95 %.

#### Exemple 5 :

20 On répète l'exemple 4 en déposant tout d'abord la goutte de composition sur une couche de terre plane.

Au bout de 2 jours, la hauteur de la goutte est de l'ordre de 1 mm.

25 On procède ensuite à l'essai avec les fourmis comme à l'exemple 1, mais en déposant les 4 gouttes de composition directement sur la terre.

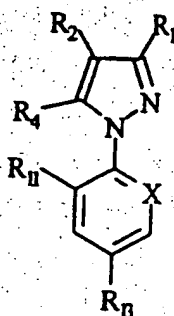
Au bout de 4 jours, on observe un taux de mortalité également supérieur à 95 %.

## REVENDICATIONS

5

1. Compositions insecticides comprenant :

- a) entre 0,001 et 5 %, de préférence entre 0,05 et 0,5 % d'un composé de formule (I) :



10

(I)

dans laquelle :

R<sub>1</sub> est un atome d'halogène ou un groupe CN ou méthyle ;

R<sub>2</sub> est S(O)<sub>n</sub>R<sub>3</sub>;

15

R<sub>3</sub> est alkyl ou haloalkyl;

R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène; ou un radical NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, S(O)<sub>m</sub>R<sub>7</sub>, C(O)R<sub>7</sub> or C(O)O-R<sub>7</sub>, alkyl, haloalkyl ou OR<sub>8</sub> ou un radical N=C(R<sub>9</sub>)(R<sub>10</sub>);

R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> représentent indépendamment l'atome d'hydrogène ou un radical alkyl, haloalkyl, C(O)alkyl, S(O)<sub>r</sub>CF<sub>3</sub>; ou R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> peuvent former ensemble un radical alkylene divalent qui peut être interrompu par un ou deux hétéroatomes divalents, tels que l'oxygène ou le soufre;

20

R<sub>7</sub> représente un radical alkyl ou haloalkyl;

R<sub>8</sub> représente un radical alkyl, haloalkyl ou un atome d'hydrogène;

R<sub>9</sub> représente un radical alkyl ou un atome d'hydrogène;

25

R<sub>10</sub> représente un groupe phenyl ou heteroaryl éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène ou groupes tels que OH, -O-alkyl, -S-alkyl, cyano, ou alkyl;

$R_{11}$  et  $R_{12}$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou d'halogène;

$R_{13}$  représente un atome d'halogène ou un groupe haloalkyl, haloalkoxy,  $S(O)_qCF_3$  ou  $SF_5$ ;

$m, n, q, r$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier égal à 0, 1 ou 2;

$X$  représente un atome d'azote trivalent ou un radical  $C-R_{12}$ , les trois autres valences de l'atome de carbone faisant partie du cycle aromatique;

sous réserve que, lorsque  $R_1$  est méthyle, alors  $R_3$  est haloalkyl,  $R_4$  est  $NH_2$ ,  $R_{11}$  est  $Cl$ ,  $R_{13}$  est  $CF_3$ , et  $X$  est  $N$ ;

- b) entre 0,05 et 10%, de préférence entre 0,1 et 5 % d'un agent épaississant ; et

- c) entre 5 et 50 %, de préférence entre 10 et 40 % de propylène glycol, le composé de formule (I) étant à l'état dissous dans la dite composition.

2. Compositions insecticides selon la revendication 1, caractérisée en ce que la hauteur d'une goutte desdites compositions au-dessus d'une surface plane sur laquelle elle est déposée reste supérieure à 1 mm, de préférence à 3 mm au bout d'une durée supérieure à 1 jour, de préférence supérieure à 2 jours, à température ambiante.

3. Compositions insecticides selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que l'agent épaississant est choisi parmi un hétéropolysaccharide, un sel de polyacrylate, notamment le sel d'ammonium, un copolymère de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle, un polyglycol, tel que le polyéthylène glycol, l'amidon ou encore la gomme arabique.

4. Compositions insecticides selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elles comprennent également de 30 à 70 %, de préférence de 40 à 60% de sucres.

5. Compositions insecticides selon la revendication 4, caractérisée en ce que les sucres sont choisis parmi les mono, oligo ou polyorganosaccharides, de préférence parmi le saccharose, le lactose, le fructose, le dextrose, le glucose ou encore la mélasse ou le miel.

6. Compositions insecticides selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le composé de formule (I) est le 5-amino-3-cyano-1-[2,6-dichloro-4-(trifluorométhyl)phényl]-4-[(trifluorométhyl)sulfinyl]-1*H*-pyrazole.

7. Compositions insecticides selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elles comprennent également un agent conservateur prévenant la dégradation du sucre et/ ou de l'agent épaississant choisi parmi le benzoate de sodium, la 1,2-benzisothiazoline-3-one, l'acide benzoïque, l'acide para hydroxybenzoïque et ses dérivés esters et sels alcalins ou alcalino-terreux, notamment le sel de sodium, le 2-phénylphénol et ses sels alcalins ou alcalino-terreux, notamment le sel de sodium.

8. Compositions insecticides selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elles comprennent également un agent attractif choisi notamment parmi un arôme d'origine animale ou végétale ou le glutamate de sodium.

9. Compositions insecticides selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elles présentent une viscosité comprise entre 30 et 10000 cP, de préférence entre 60 et 1000 cP, à température ambiante.

10. Procédé de lutte contre les insectes, caractérisé en ce que l'on applique sur une zone où ils sont susceptibles de se trouver une quantité efficace de composition selon l'une des revendications 1 à 9.

11. Procédé de lutte selon la revendication 10, caractérisé en ce que la quantité efficace correspond à une dose de composé de formule (I) égale à la dose nécessaire à la destruction d'au moins 90 % des insectes en un temps compris entre 2 et 15 jours, de préférence entre 2 et 4 jours.

12. Procédé de lutte selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisé en ce que les insectes sont des fourmis.

13. Procédé de lutte selon la revendication 12, caractérisé en ce que la quantité efficace de composition mise en oeuvre correspond à une dose de composé de formule (I) comprise entre 5 mg et 5 g pour 100 m<sup>2</sup>, de préférence entre 10 mg et 2 g pour 100 m<sup>2</sup>.

5

14. Procédé de lutte selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que la composition est appliquée sous forme de gouttes.

15. Procédé de lutte selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que la composition est placée à l'intérieur d'une boîte porte-appât close et comportant des ouvertures adaptées, en raison de leur taille, à l'usage exclusif des fourmis.

10



IPC 6 A01N47/02 A0 3/56 //(A01N47/02,25:00),(A01N43/56,25:00)-

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 295 117 (MAY & BAKER LTD) 14 December 1988 cited in the application see page 2, line 3 - line 27 see page 3, line 46 see page 4, line 56 see page 5, line 2 see page 7, line 15 - line 17 see page 10; example 8 ---	1-15
Y	EP,A,0 500 209 (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 26 August 1992 see page 2, line 1 - line 5 see page 2, line 42 - page 3, line 14 see page 45, line 17 - line 18 see page 46, line 9 see page 48, line 16 - line 18 see page 52; example 29H ---	1-15
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 September 1996

Date of mailing of the international search report

08.10.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (-31-70) 340-3016

Authorized officer

Lamers, W

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 212 226 (AMERICAN CYANAMID CO) 4 March 1987 see column 1, line 4 - column 5, line 11 ---	1-15
Y	EP,A,0 190 844 (FBC LTD) 13 August 1986 see page 1, line 2 - line 13 see page 4; example 2 ---	1-15
Y	FR,A,2 713 889 (SUMITOMO CHEMICAL CO) 23 June 1995 see page 1, line 1 - page 2, line 6 see page 4, line 15 - line 17 see page 4, line 28 see page 7, line 26 - line 36 see page 9; example 3 see page 11; example 2 ---	1-15
Y	DATABASE WPI Week 8627 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-173308 [27] XP002014580 & JP,A,61 106 505 (EARTH SEIYAKU) , 24 May 1986 see abstract ---	1-15
P,X	WO,A,95 22902 (RHONE POULENC AGROCHIMIE ;KODAMA HIROSHI (JP); WADA YASUHIRO (JP);) 31 August 1995 see page 7 ---	1-3,6, 9-11,13, 14
A	EP,A,0 430 634 (CLOROX CO) 5 June 1991 see page 2, line 5 - line 10 ---	1-15
A	EP,A,0 254 257 (JOHNSON & SON INC S C) 27 January 1988 see page 4, line 54 - page 5, line 4 see page 5, line 23 - line 25 ---	1-15
A	WO,A,92 14363 (JOHNSON & SON INC S C) 3 September 1992 see the whole document ---	1-15
A	EP,A,0 084 310 (BAYER AG) 27 July 1983 see page 9, line 19 - line 23 -----	1-15

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0295117	14-12-88	AU-B- 618266	19-12-91
		AU-A- 1755488	15-12-88
		CA-A- 1330089	07-06-94
		CN-B- 1027341	11-01-95
		EG-A- 19113	30-11-94
		FI-A- 951839	18-04-95
		HU-B- 210668	28-06-95
		IL-A- 105138	26-08-94
		JP-A- 63316771	26-12-88
		NO-B- 175367	27-06-94
		OA-A- 8880	31-10-89
		US-A- 5547974	20-08-96
		US-A- 5232940	03-08-93
EP-A-0500209	26-08-92	AU-B- 644259	02-12-93
		AU-A- 1025192	28-01-93
		BG-A- 95776	24-03-94
		CA-A- 2059088	19-07-92
		CN-A- 1063283	05-08-92
		EG-A- 19658	30-09-95
		IL-A- 100678	19-01-96
		JP-A- 5086054	06-04-93
		NO-B- 179282	03-06-96
		NZ-A- 241314	27-09-94
		OA-A- 9756	30-11-93
		PL-B- 168730	29-03-96
		TR-A- 25675	01-07-93
		US-A- 5306694	26-04-94
EP-A-0212226	04-03-87	AU-B- 586877	27-07-89
		AU-A- 6104186	19-02-87
		BG-A- 48204	14-12-90
		CA-A- 1261252	26-09-89
		DE-A- 3627195	19-02-87
		JP-A- 62039501	20-02-87
		US-A- 4812309	14-03-89
EP-A-0190844	13-08-86	AU-B- 571121	31-03-88
		AU-A- 5293186	14-08-86
		DE-A- 3682076	28-11-91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0190844		JP-A- 61183201	15-08-86
FR-A-2713889	23-06-95	JP-A- 7179307	18-07-95
		BR-A- 9405197	17-10-95
		CN-A- 1124087	12-06-96
WO-A-9522902	31-08-95	AU-A- 1810495	11-09-95
		JP-A- 7285813	31-10-95
EP-A-0430634	05-06-91	US-A- 5021237	04-06-91
		AT-T- 112137	15-10-94
		AU-B- 626477	30-07-92
		AU-A- 6694190	30-05-91
		CA-A- 2030706	28-05-91
		DE-D- 69012957	03-11-94
		DE-T- 69012957	02-02-95
		ES-T- 2060068	16-11-94
		JP-A- 3176401	31-07-91
EP-A-0254257	27-01-88	NONE	
WO-A-9214363	03-09-92	US-A- 5152992	06-10-92
		AU-B- 656570	09-02-95
		AU-A- 1428692	15-09-92
		CA-A- 2103558	16-08-92
		EP-A- 0635997	01-02-95
		JP-T- 6505271	16-06-94
EP-A-0084310	27-07-83	DE-A- 3200909	21-07-83
		AR-A- 230775	31-07-84
		AU-B- 552549	05-06-86
		AU-A- 9174782	21-07-83
		CA-A- 1185522	16-04-85
		JP-A- 58124709	25-07-83

CIB 6 A01N47/02 A0 3/56 //(A01N47/02,25:00),(A01N43/56,25:00)-

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP,A,0 295 117 (MAY & BAKER LTD) 14 Décembre 1988 cité dans la demande voir page 2, ligne 3 - ligne 27 voir page 3, ligne 46 voir page 4, ligne 56 voir page 5, ligne 2 voir page 7, ligne 15 - ligne 17 voir page 10; exemple 8 ---	1-15
Y	EP,A,0 500 209 (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 26 Août 1992 voir page 2, ligne 1 - ligne 5 voir page 2, ligne 42 - page 3, ligne 14 voir page 45, ligne 17 - ligne 18 voir page 46, ligne 9 voir page 48, ligne 16 - ligne 18 voir page 52; exemple 29H ---	1-15
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 Septembre 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08.10.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lamers, W

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP,A,0 212 226 (AMERICAN CYANAMID CO) 4 Mars 1987 voir colonne 1, ligne 4 - colonne 5, ligne 11 ---	1-15
Y	EP,A,0 190 844 (FBC LTD) 13 Août 1986 voir page 1, ligne 2 - ligne 13 voir page 4; exemple 2 ---	1-15
Y	FR,A,2 713 889 (SUMITOMO CHEMICAL CO) 23 Juin 1995 voir page 1, ligne 1 - page 2, ligne 6 voir page 4, ligne 15 - ligne 17 voir page 4, ligne 28 voir page 7, ligne 26 - ligne 36 voir page 9; exemple 3 voir page 11; exemple 2 ---	1-15
Y	DATABASE WPI Week 8627 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-173308 [27] XP002014580 & JP,A,61 106 505 (EARTH SEIYAKU) , 24 Mai 1986 voir abrégé ---	1-15
P,X	WO,A,95 22902 (RHONE POULENC AGROCHIMIE ;KODAMA HIROSHI (JP); WADA YASUHIRO (JP);) 31 Août 1995 voir page 7 ---	1-3,6, 9-11,13, 14
A	EP,A,0 430 634 (CLOROX CO) 5 Juin 1991 voir page 2, ligne 5 - ligne 10 ---	1-15
A	EP,A,0 254 257 (JOHNSON & SON INC S C) 27 Janvier 1988 voir page 4, ligne 54 - page 5, ligne 4 voir page 5, ligne 23 - ligne 25 ---	1-15
A	WO,A,92 14363 (JOHNSON & SON INC S C) 3 Septembre 1992 voir le document en entier ---	1-15
A	EP,A,0 084 310 (BAYER AG) 27 Juillet 1983 voir page 9, ligne 19 - ligne 23 -----	1-15

Document breveté au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0295117	14-12-88	AU-B- 618266	19-12-91
		AU-A- 1755488	15-12-88
		CA-A- 1330089	07-06-94
		CN-B- 1027341	11-01-95
		EG-A- 19113	30-11-94
		FI-A- 951839	18-04-95
		HU-B- 210668	28-06-95
		IL-A- 105138	26-08-94
		JP-A- 63316771	26-12-88
		NO-B- 175367	27-06-94
		OA-A- 8880	31-10-89
		US-A- 5547974	20-08-96
		US-A- 5232940	03-08-93
EP-A-0500209	26-08-92	AU-B- 644259	02-12-93
		AU-A- 1025192	28-01-93
		BG-A- 95776	24-03-94
		CA-A- 2059088	19-07-92
		CN-A- 1063283	05-08-92
		EG-A- 19658	30-09-95
		IL-A- 100678	19-01-96
		JP-A- 5086054	06-04-93
		NO-B- 179282	03-06-96
		NZ-A- 241314	27-09-94
		OA-A- 9756	30-11-93
		PL-B- 168730	29-03-96
		TR-A- 25675	01-07-93
		US-A- 5306694	26-04-94
EP-A-0212226	04-03-87	AU-B- 586877	27-07-89
		AU-A- 6104186	19-02-87
		BG-A- 48204	14-12-90
		CA-A- 1261252	26-09-89
		DE-A- 3627195	19-02-87
		JP-A- 62039501	20-02-87
		US-A- 4812309	14-03-89
EP-A-0190844	13-08-86	AU-B- 571121	31-03-88
		AU-A- 5293186	14-08-86
		DE-A- 3682076	28-11-91

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0190844		JP-A- 61183201	15-08-86
FR-A-2713889	23-06-95	JP-A- 7179307 BR-A- 9405197 CN-A- 1124087	18-07-95 17-10-95 12-06-96
WO-A-9522902	31-08-95	AU-A- 1810495 JP-A- 7285813	11-09-95 31-10-95
EP-A-0430634	05-06-91	US-A- 5021237 AT-T- 112137 AU-B- 626477 AU-A- 6694190 CA-A- 2030706 DE-D- 69012957 DE-T- 69012957 ES-T- 2060068 JP-A- 3176401	04-06-91 15-10-94 30-07-92 30-05-91 28-05-91 03-11-94 02-02-95 16-11-94 31-07-91
EP-A-0254257	27-01-88	AUCUN	
WO-A-9214363	03-09-92	US-A- 5152992 AU-B- 656570 AU-A- 1428692 CA-A- 2103558 EP-A- 0635997 JP-T- 6505271	06-10-92 09-02-95 15-09-92 16-08-92 01-02-95 16-06-94
EP-A-0084310	27-07-83	DE-A- 3200909 AR-A- 230775 AU-B- 552549 AU-A- 9174782 CA-A- 1185522 JP-A- 58124709	21-07-83 31-07-84 05-06-86 21-07-83 16-04-85 25-07-83



# Method for controlling insects

The present invention relates to novel compositions intended for controlling insects, and to a control method using the said compositions.

5           Insecticidal compounds of the phenylpyrazole type which may be used for controlling insects are known, in particular from Patent Applications EP 295,117, WO 87/3781, 93/6089 and 94/21606. EP 295,117 also mentions compositions in the form of  
10 edible baits comprising from 0.01 % to 5 % of such active materials.

          It is often desirable to place such baits in areas in which undesirable insects are liable to circulate, in particular when these insects are ants,  
15 cockroaches, wasps and termites, and most particularly insects which travel in a group or in columns such as ants. The areas concerned may in particular include living quarters or areas outside these quarters such as patios or pleasure gardens or passageways.

20           When it is desired to apply the compositions in the form of liquid baits, it is convenient to distribute these baits in the form of drops, and it is desirable for these drops to remain where they are.

          More particularly, when it is desired to  
25 apply these compositions in the form of drops, it is desirable for the said drops to remain where they are for the longest possible period, in order for the

insects to be able to come effectively into contact with these compositions, and to ingest them as much as possible. In the sense of the present invention, the term drop means a volume of rounded shape whose height, for an isolated drop on a flat surface, is greater than 1 mm, preferably greater than 3 mm.

Such an application then poses a certain number of difficulties.

It is thus necessary for these drops to disappear as slowly as possible, in particular by spreading or by evaporation.

On account of the diverse nature of the supports on which these drops may be deposited, it is also necessary for them not to be absorbed too rapidly, for example in the case of porous supports.

In the case of multiple applications from a single storage container, it is also desirable for the insecticidal composition to retain its performance despite repeated opening and closing of the packaging.

One aim of the invention is to overcome these difficulties in total or in part.

Another aim of the invention is to propose advantageous compositions for application by deposition of drops.

Another aim of the invention is to provide compositions comprising at least one insecticidal active material of phenylpyrazole type which is applicable in drop form, in particular under conditions

favouring the evaporation or absorption of liquids.

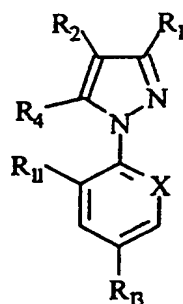
Another aim of the invention is to provide compositions which are attractant and nourishing for insects, especially for gregarious insects and/or  
5 insects which live in a society such as ants, these compositions comprising at least one insecticidal active material of phenylpyrazole type.

Another aim of the invention is to propose insecticidal compositions which retain their  
10 performance in the course of repeated use, in particular in the course of frequent opening of the packages containing them.

It has now been found that these aims could be achieved, in total or in part, using the control  
15 compositions and method according to the invention which are described in detail below. It is pointed out that the percentages indicated in the present text are weight/weight percentages, except where specifically indicated otherwise.

20 The subject of the present invention is thus, firstly, insecticidal compositions comprising:

- a) between 0.001 and 5 %, preferably between 0.05 and 0.5 %, of a solid compound of formula (I):



(I)

in which:

$R_1$  is a halogen atom or a CN or methyl group;

$R_2$  is  $S(O)_n R_3$ ;

$R_3$  is alkyl or haloalkyl;

5  $R_4$  represents a hydrogen or halogen atom; or a radical  $NR_5 R_6$ ,  $S(O)_m R_7$ ,  $C(O)R_7$  or  $C(O)O-R_7$ , alkyl, haloalkyl or  $OR_8$  or a radical  $-N=C(R_9)(R_{10})$ ;

$R_5$  and  $R_6$  independently represent a hydrogen atom or an alkyl, haloalkyl,  $C(O)$ alkyl or  $S(O)_r CF_3$  radical; or  $R_5$  and  $R_6$  may together form a divalent  
10 alkylene radical which may be interrupted by one or two divalent hetero atoms, such as oxygen or sulphur;

$R_7$  represents an alkyl or haloalkyl radical;

$R_8$  represents an alkyl or haloalkyl radical or  
15 a hydrogen atom;

$R_9$  represents an alkyl radical or a hydrogen atom;

$R_{10}$  represents a phenyl or heteroaryl group optionally substituted with one or more halogen atoms  
20 or groups such as OH, -O-alkyl, -S-alkyl, cyano or

alkyl;

$R_{11}$  and  $R_{12}$  represent, independently of each other, a hydrogen or halogen atom;

$R_{13}$  represents a halogen atom or a haloalkyl, haloalkoxy,  $S(O)_qCF_3$  or  $SF_5$  group;

$m$ ,  $n$ ,  $q$  and  $r$  represent, independently of each other, an integer equal to 0, 1 or 2;

$X$  represents a trivalent nitrogen atom or a radical  $C-R_{12}$ , the other three valency positions of the carbon atom forming part of the aromatic ring;

with the proviso that when  $R_1$  is methyl, then  $R_3$  is haloalkyl,  $R_4$  is  $NH_2$ ,  $R_{11}$  is  $Cl$ ,  $R_{13}$  is  $CF_3$  and  $X$  is  $N$ ;

- b) between 0.05 and 10 %, preferably between 0.1 and 5 %, of a thickener; and

- c) between 5 and 50 %, preferably between 10 and 40 %, of propylene glycol, the compound of formula (I) being in the dissolved state in the said propylene glycol.

Alkyl groups and moieties in the definition of formula I generally contain from 1 to 6 carbon atoms. The ring formed by the alkylene radical represented by  $R^5$  and  $R^6$  together with the nitrogen atom to which they are attached is generally a 5, 6 or 7 membered ring.

When the compositions according to the invention are applied in the form of drops deposited in a place where insects, preferably ants, are liable to

pass, in particular a place consisting of an absorbent support, the compositions according to the invention are particularly advantageous on account of their slow spreading.

5           More precisely, the height of a drop of the said compositions above a flat surface on which it is deposited remains advantageously greater than 1 mm, preferably greater than 3 mm, after a period of more than 1 day, preferably of more than 2 days, at ambient  
10   temperature.

          Furthermore, these compositions are of improved storage in the case where their commercial packaging is frequently opened and closed by the user.

          The compositions according to the invention  
15   are relatively viscous but, despite this, the active material is uniformly distributed in the composition, by virtue of the nature of this composition.

          The compound of formula (I) may be prepared according to one of the methods described in Patent  
20   Applications WO 87/3781, 93/6089, 94/21606 and EP 295,117 or alternatively by another method from within the general knowledge of those skilled in the art competent in chemical synthesis. This compound is also referred to in the present text by the term active  
25   material.

          Among the thickeners which may in particular be used are a heteropolysaccharide, a polyacrylate salt, in particular the ammonium salt, a copolymer of

vinylpyrrolidone and vinyl acetate, a polyglycol such as polyethylene glycol, starch or gum arabic.

According to a preferred variant of the composition according to the invention, the composition also comprises from 30 to 70 %, preferably from 40 to 60 %, of sugars. This composition variant is of considerably enhanced appetency for ants. The sugars are chosen in particular from mono-, oligo- or polyorganosaccharides, especially from sucrose, lactose, fructose, dextrose or glucose, or alternatively molasses or honey.

A preferred class of compounds of formula (I) comprises the compounds where  $R_1$  is CN and/or  $R_3$  is haloalkyl and/or  $R_4$  is  $NH_2$  and/or  $R_{11}$  and  $R_{12}$  are, independently of one another, a halogen atom and/or  $R_{13}$  is haloalkyl.

According to a particularly advantageous variant of the invention, the compound of formula (I) used in the invention is 5-amino-3-cyano-1-[2,6-dichloro-4-(trifluoromethyl)phenyl]-4-[(trifluoromethyl)sulphonyl]-1H-pyrazole (referred to in the Examples as "fipronil").

The compositions which form the subject of the invention may also comprise a preserving agent which prevents substantial degradation of the sugar and/or of the thickener, such as sodium benzoate, 1,2-benzisothiazolin-3-one, benzoic acid, para-hydroxybenzoic acid and the ester derivatives and

alkali metal or alkaline-earth metal salts thereof, in particular the sodium salt, or 2-phenylphenol and the alkali metal or alkaline-earth metal salts thereof, in particular the sodium salt.

5               Other additives may also be included, such as a dye or an attractant chosen in particular from a flavouring of animal or plant origin, or sodium glutamate.

10               The nature and dose of the ingredients in the compositions according to the invention are advantageously chosen so that they have a viscosity of between 30 and 10,000 cP, preferably of between 60 and 1000 cP at ambient temperature. The abbreviation cP denotes a unit of viscosity equal to a centipoise, also  
15               equal to one millipascal second (mPa s).

              The compositions according to the invention may be prepared simply by mixing the various constituents together, preferably with stirring and while hot.

20               Faster and more efficient mixing may advantageously be obtained by preparing, in a first step, a premix by dissolving the active material in propylene glycol at room temperature in order to do this, optionally with stirring, so as to obtain a  
25               solution of concentration substantially equal to 1 %. Next, in a second step, the sugar is first of all optionally dissolved in the water with, if necessary, the preserving agent, followed by addition of the



thickener which is optionally dissolved with stirring and with heating to a temperature of between 20 and 70°C. In a third step, the active material premix is incorporated into the aqueous solution prepared  
5 earlier.

The invention also relates to a method for controlling insects, characterized in that an effective amount of one of the compositions according to the invention is applied to an area in which the insects  
10 are liable to be found.

The term effective amount means an amount of composition corresponding to a dose of compound of formula (I) equal to the dose required to destroy at least 90 % of the insects concerned, to which the said  
15 composition is applied, in a period of between 2 and 15 days, preferably of between 2 and 4 days.

The method according to the invention is preferably used to control ants.

In this case, the effective amount of  
20 composition according to the invention corresponds to a dose of compound of formula (I) of between 5 mg and 5 g per 100 m<sup>2</sup>, preferably of between 10 mg and 2 g per 100 m<sup>2</sup>.

The area may in particular be in a public or  
25 private place, such as living quarters.

In order to carry out the method according to the invention, the composition, also according to the invention, is applied to the area in which the insects

are liable to be found, in the form of drops. In this case, the said composition is advantageously packaged in a ready-to-use tube, which the user squeezes in order to obtain the required drops.

5           According to another variant of the method according to the invention, the composition is placed inside a closed bait box containing openings which are adapted, on account of their size, for the exclusive use of ants or, possibly, other insects of a similar  
10 size. This variant of the method according to the invention is of improved safety, when it concerns an active material liable to present a risk in the event of accidental contact or ingestion by children or pets.

          The examples which follow illustrate the  
15 invention without, however, constituting a limitation thereof. In these examples, the compound of formula (I) used is fipronil.

Example 1:

          100 g of a 1 % solution of fipronil in  
20 propylene glycol, known as the "fipronil premix", are prepared by simple dissolution at room temperature.

          An aqueous dispersion/solution of 2 % of heteropolysaccharide also containing 1 % of sodium benzoate, which is denoted by the term "thickener  
25 premix", is also prepared by simple mixing.

          1000 g of 0.05 % fipronil composition are

then prepared simply by mixing together the following ingredients used in the proportions indicated:

	fipronil premix:	5 %
	thickener premix:	50 %
5	propylene glycol:	34.9 %
	blue dye:	0.1 %
	water:	10 %

This composition has a viscosity of 450 cP.

One drop of this composition is deposited in  
10 a Petri dish, by squeezing a tube containing the composition prepared above. This drop substantially has the shape of a hemisphere 6 mm in diameter and 4 mm in height. After 2 days, the height of the drop is of the order of 4 mm.

15 A square receptacle of side length 30 cm is placed in a room at ambient temperature. A layer of soil 5 mm in thickness is placed in the bottom of this container and a test tube which is darkened over part of its length, intended to serve as an ant refuge,  
20 containing a pad of cotton wool soaked in water is introduced. A liquid dispenser containing sugary water as a source of food for the ants is also provided.

100 ants (*Lasius niger*) are introduced into this container and are left to acclimatize for 1 week.

25 A Petri dish into which 4 drops of the composition prepared above have been deposited is then introduced and the liquid dispenser is removed. The drops were deposited by squeezing the tube containing

above slab and of the same size as the square container of Example 1, is placed at the bottom of this container in place of the layer of soil, and the procedure as in Example 1 is carried out, depositing the 4 drops of composition directly onto this tile.

After 4 days, a mortality rate also of more than 95 % is observed for the ants.

Example 5:

Example 4 is repeated, first depositing the drop of composition onto a flat layer of soil.

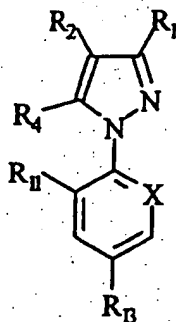
After 2 days, the height of the drop is of the order of 1 mm.

The test with the ants is then carried out as in Example 1, but with the 4 drops of composition being deposited directly onto the soil.

After 4 days, a mortality rate which is also of more than 95 % is observed.

## CLAIMS

1. Insecticidal compositions comprising:  
 - a) between 0.001 and 5 %, preferably  
 between 0.05 and 0.5 %, of a compound of formula (I):



(I)

5

in which:

R<sub>1</sub> is a halogen atom or a CN or methyl group;

R<sub>2</sub> is S(O)<sub>n</sub>R<sub>3</sub>;

R<sub>3</sub> is alkyl or haloalkyl;

10 R<sub>4</sub> represents a hydrogen or halogen atom; or a radical NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, S(O)<sub>m</sub>R<sub>7</sub>, C(O)R<sub>7</sub> or C(O)O-R<sub>7</sub>, alkyl, haloalkyl or OR<sub>8</sub> or a radical -N=C(R<sub>9</sub>)(R<sub>10</sub>);

R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> independently represent a hydrogen atom or an alkyl, haloalkyl, C(O)alkyl or S(O)<sub>r</sub>CF<sub>3</sub> radical; or R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> may together form a divalent  
 15 alkylene radical which may be interrupted by one or two divalent hetero atoms, such as oxygen or sulphur;

R<sub>7</sub> represents an alkyl or haloalkyl radical;

R<sub>8</sub> represents an alkyl or haloalkyl radical or a hydrogen atom;

20

R<sub>9</sub> represents an alkyl radical or a hydrogen

atom;

$R_{10}$  represents a phenyl or heteroaryl group optionally substituted with one or more halogen atoms or groups such as OH, -O-alkyl, -S-alkyl, cyano or alkyl;

$R_{11}$  and  $R_{12}$  represent, independently of each other, a hydrogen or halogen atom;

$R_{13}$  represents a halogen atom or a haloalkyl, haloalkoxy,  $S(O)_qCF_3$  or  $SF_5$  group;

$m$ ,  $n$ ,  $q$  and  $r$  represent, independently of each other, an integer equal to 0, 1 or 2;

$X$  represents a trivalent nitrogen atom or a radical C- $R_{12}$ , the other three valency positions of the carbon atom forming part of the aromatic ring;

with the proviso that when  $R_1$  is methyl, then  $R_3$  is haloalkyl,  $R_4$  is  $NH_2$ ,  $R_{11}$  is Cl,  $R_{13}$  is  $CF_3$  and  $X$  is N;

- b) between 0.05 and 10 %, preferably between 0.1 and 5 %, of a thickener; and

- c) between 5 and 50 %, preferably between 10 and 40 %, of propylene glycol, the compound of formula (I) being in the dissolved state in the composition.

2. Insecticidal compositions according to Claim 1, characterized in that the height of a drop of the said compositions above a flat surface on which it is deposited remains greater than 1 mm, preferably greater than 3 mm, after a period of more than 1 day,

preferably of more than 2 days at ambient temperature.

3. Insecticidal compositions according to either of Claims 1 and 2, characterized in that the thickener is chosen from a heteropolysaccharide, a polyacrylate salt, in particular the ammonium salt, a copolymer of vinylpyrrolidone and vinyl acetate, a polyglycol such as polyethylene glycol, starch or gum arabic.

4. Insecticidal compositions according to one of Claims 1 to 3, characterized in that they also comprise from 30 to 70 %, preferably from 40 to 60 %, of sugars.

5. Insecticidal compositions according to Claim 4, characterized in that the sugars are chosen from mono-, oligo- or polyorganosaccharides, especially from sucrose, lactose, fructose, dextrose or glucose, or alternatively molasses or honey.

6. Insecticidal compositions according to one of Claims 1 to 5, characterized in that the compound of formula (I) is 5-amino-3-cyano-1-[2,6-dichloro-4-(trifluoromethyl)phenyl]-4-[(trifluoromethyl)sulphinyl]-1H-pyrazole.

7. Insecticidal compositions according to one of Claims 1 to 6, characterized in that they also comprise a preserving agent which prevents substantial degradation of the sugar and/or of the thickener, chosen from sodium benzoate, 1,2-benzisothiazolin-3-one, benzoic acid, para-hydroxybenzoic acid and the

ester derivatives and alkali metal or alkaline-earth metal salts thereof, in particular the sodium salt, or 2-phenylphenol and the alkali metal or alkaline-earth metal salts thereof, in particular the sodium salt.

5           8.    Insecticidal compositions according to one of Claims 1 to 7, characterized in that they also comprise an attractant chosen in particular from a flavouring of animal or plant origin, or sodium glutamate.

10           9.    Insecticidal compositions according to one of Claims 1 to 8, characterized in that they have a viscosity of between 30 and 10,000 cP, preferably of between 60 and 1000 cP at ambient temperature.

15           10.   Method for controlling insects, characterized in that an effective amount of composition according to one of Claims 1 to 9 is applied to an area in which the insects are liable to be found.

20           11.   Control method according to Claim 10, characterized in that the effective amount corresponds to a dose of compound of formula (I) equal to the dose required to destroy at least 90 % of the insects in a period of between 2 and 15 days, preferably of between 2 and 4 days.

25           12.   Control method according to either of Claims 10 and 11, characterized in that the insects are ants.

13.   Control method according to Claim 12,



characterized in that the effective amount of composition used corresponds to a dose of compound of formula (I) of between 5 mg and 5 g per 100 m<sup>2</sup>, preferably of between 10 mg and 2 g per 100 m<sup>2</sup>.

5           14. Control method according to one of Claims 11 to 13, characterized in that the composition is applied in the form of drops.

          15. Control method according to one of Claims 11 to 14, characterized in that the composition  
10 is placed inside a closed bait box containing openings which are adapted, on account of their size, for the exclusive use of ants.

## ABSTRACT

Insecticidal compositions comprising:

- a) between 0.001 and 5 %, preferably between 0.05 and 0.5 %, of a solid compound of 1-phenylpyrazole type, in particular 1-[2,6-Cl<sub>2</sub>-4-CF<sub>3</sub>-phenyl]-3-CN 4-[SO-CF<sub>3</sub>]-5-NH<sub>2</sub> pyrazole; and
- b) between 0.05 and 10 %, preferably between 0.1 and 5 %, of a thickener; and
- c) between 5 and 50 %, preferably between 10 and 40 %, of propylene glycol, the compound of formula (I) being in the dissolved state in the said propylene glycol.

Method for controlling insects using this composition, in particular for controlling ants.